

66311S-BE. B6-E36. ZAK\*.11-08-70.

DL-149428. S42.

Zakłady Azotowe im P Findera Przedsiębiorstwo Państwowe Chorzów.

. mat. DL---83974-R.

C01b-21/22 (20-08-71)...

NITROUS OXIDE FROM NITRIC OXIDE AND HYDROXYLAMINE...

#### NEW

N<sub>2</sub>O prodn. by reacting NO, higher N oxides, O<sub>2</sub> or their mixtures with NH<sub>2</sub>OH or its salts, in presence of a catalyst contng. a Pt group metal on an acid-resistant support.

#### USE/ADVANTAGE

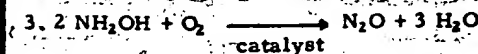
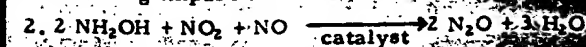
N<sub>2</sub>O, sufficiently pure for medicinal purposes, is obtd. cheaply. Process can be adapted for purification of N<sub>2</sub>O obtd. by other methods (such as action of NH<sub>2</sub>OH or NH<sub>2</sub>OH sulphate on aqs. NaNO<sub>2</sub>) and contaminated with higher N oxides and O<sub>2</sub>.

#### REACTIONS



B5-C3.

When using impure NO:



#### SPECIFIC DETAILS

Prof. process takes place at 0-90 (pref. 50)°C, pref. in solutions contng. 5-175 (esp. 50) g/l. NH<sub>2</sub>OH or its salts.

Prof. post-reaction solution is replenished with NH<sub>2</sub>OH obtained by catalytic reduction of NO with H<sub>2</sub>.

#### EXAMPLES

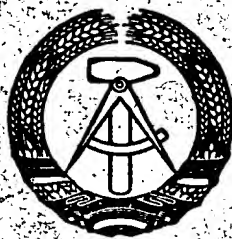
(a) Intermittent process.

1 cu.m. NH<sub>2</sub>OH salt solution contng. 30 g/l. NH<sub>2</sub>OH, and contng. 660 g. catalyst as 15% Pt on graphite is led to a reactor, heated to 50°C, at a rate of 10 cu.m./hr. NO is introduced with stirring. 7.5 cu.m./hr. N<sub>2</sub>O are obtained, compressed after separating water, and filled into steel flasks. After 3.5 hrs., the solution is replenished with NH<sub>2</sub>OH obtained by reducing NO with H<sub>2</sub>.

Contd 66311S



423/400  
Deutsche  
Demokratische  
Republik



Amt  
für Erfindungs-  
und Patentwesen

PATENTSCHRIFT

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

83 97A

EAST GER  
GROUP  
CLASS. 52/33  
RECORDED

Kl.: 12i, 21/22

Int. Cl.: C 01 b,  
21/22

Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 11. VIII. 1970 (AP C 01 b / 149 428)

Priorität: —

Ausgabetag: 20. VIII. 1971

Erfinder:

Dipl.-Ing. Lucja Matuszewska, VR Polen  
Dipl.-Ing. Julia Tomaszewska, VR Polen

Inhaber:

Zakłady Azotowe im. P. Findera Przedsiebiorstwo  
Państwowe Chorzów, VR Polen

### Verfahren zur Herstellung von Distickstoffoxyd

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Distickstoffoxyd bei Anwendung von Hydroxylamin beziehungsweise Hydroxylamin-Salzen.

Es sind viele Verfahren zur Herstellung von Distickstoffoxyd bekannt. Distickstoffoxyd wird im technischen Maßstab nach folgenden Methoden hergestellt:

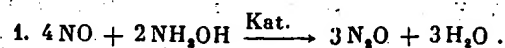
1. durch thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat gemäß Reaktion:



2. durch Verbrennung von Ammoniak mit Sauerstoff bei einer Temperatur von 200 bis 500 °C über geeigneten Katalysatoren z. B.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

3. ferner ist es bekannt, daß man Distickstoffoxyd durch Wirken von Hydroxylaminchlorid oder Hydroxylaminsulfat auf die wäßrige Natriumnitrit-Lösung erhalten kann. Ein wesentlicher Nachteil dieser Verfahren ist es, daß man kein reines, sondern vorwiegend mit Nebenprodukten wie: Stickstoffoxyde, Stickstoff und Stauerstoff verunreinigtes Distickstoffoxyd erhält.

Es wurde gefunden, daß man reines Distickstoffoxyd aus Stickstoffmonooxyd und Hydroxylamin in Gegenwart von Katalysator nach folgender Gleichung erhalten kann:

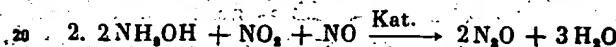


Der im Prozeß angewandte Katalysator ist ein Metall

aus der Platinmetallgruppe, besonders Platin in einer Menge von 15% auf säurebeständigen Trägerstoff, z. B. Molekularsiebe, Graphit, Aktivkohle, Ruß.

Um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen wird der Katalysator in die Hydroxylaminsulfatlösung eingesetzt und bei gleichzeitigem Mischen wird Stickstoffmonooxyd in das Reaktionsmedium eingeleitet, wobei reines Distickstoffoxyd abgeführt und nach Abscheiden von Wasser komprimiert und in Stahlflaschen gefüllt wird.

Es ist vorteilhaft, das Verfahren bei höherer Temperatur, z. B. bei 50 °C durchzuführen. Zur Herstellung von Distickstoff ist es nicht erforderlich als Ausgangsstoff reines Stickstoffmonooxyd anzuwenden. Stickstoffmonooxyd kann man höheren Stickstoffoxyden, z. B.  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , verunreinigt sein, da im angeführten Falle der Prozeß gemäß Gleichung 2. erfolgt:

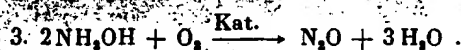


Ein besonderer Vorzug des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens von Distickstoffoxyd besteht darin, daß der Prozeß keine zusätzliche Reinigung des Endproduktes erfordert, weil man Distickstoffoxyd gleich in reinem Zustand erhält. Die Herstellungskosten von Distickstoffoxyd sind bei diesem Verfahren niedrig, weil in der Produktion billige Ausgangsstoffe wie: Stickstoffmonooxyd und Wasserstoff Anwendung finden.

Mit Hilfe des aufgeführten Verfahrens kann man außer-

dem das nach anderen bekannten Methoden erzeugte Distickstoffoxyd reinigen, denen die Umsetzung der sich im Distickstoffoxyd befindenden Verunreinigungen wie: höhere Stickstoffoxyde oder Sauerstoff führen zu der Anreicherung des Distickstoffoxyd. In diesem Falle wird das mit höheren Stickstoffoxyden oder Sauerstoff verunreinigte Distickstoffoxyd in eine Lösung von Hydroxylaminsalz mit suspendiertem Katalysator bei gleichzeitigem Mischen eingeführt und aus dem Reaktionsmedium wird reines für Medizin Zwecke brauchbares Distickstoffoxyd abgeführt.

Die Beseitigung von Sauerstoff erfolgt gemäß folgenden katalytischen Reaktion:



Die angeführten Prozesse, sowohl zur Herstellung als auch zur Reinigung von Distickstoffoxyd, kann man kontinuierlich und diskontinuierlich durchführen.

#### Beispiel 1:

In einem mit Rührer und Heizmantel ausgestatteten Reaktor wird 1 m<sup>3</sup> Hydroxylaminsalzlösung mit einem Gehalt von 30 g NH<sub>2</sub>OH/l, welche 660 g Katalysator in Form von Platin in einer Menge von 15% auf Graphit enthält, eingeführt. Die Lösung wird bis auf 50°C erwärmt, worauf unter Mischen Stickstoffoxyd mit einer Geschwindigkeit von 10 m<sup>3</sup> h eingeführt wird und gleichzeitig werden 7,5 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>O/h erhalten. Gewonnenes Distickstoffoxyd wird nach Abscheiden von Wasser komprimiert und in Stahlflaschen abgefüllt. Die Lösung wird nach Ablauf von 3,5 Std. mit Hydroxylamin, das durch Reduktion von NO mit Wasserstoff erhalten wurde, ergänzt. Diese Operation wird zyklisch wiederholt.

#### Beispiel 2:

Genannter Prozeß kann auch in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. In diesem Falle wird in einem mit Rührer und Heizmantel ausgestatteten Reaktor 1 m<sup>3</sup> Hydroxylaminlösung

mit einem Gehalt von 10 g NH<sub>2</sub>OH/l, welche 660 g Katalysator in Form von Platin in einer Menge von 15% auf Graphit enthält, eingeführt. Die Lösung wird bis auf 50°C erwärmt, darauf werden bei dieser Temperatur in den Reaktor unter ständigem Mischen 245 l/h Hydroxylaminlösung mit einem Gehalt von 30 g NH<sub>2</sub>OH/l und 10 m<sup>3</sup> NO mit 10 m<sup>3</sup>/h eingeführt und aus dem Reaktor werden gleichzeitig Distickstoffoxyd mit einer Geschwindigkeit von 7,5 m<sup>3</sup>/h und die Nachreaktionslösung mit einer Geschwindigkeit von 25 l/h abgeführt.

Die Nachreaktionslösung wird mit Hydroxylamin, welches in einem anderen Apparat durch Reduktion von NO mit Wasserstoff hergestellt wird, ergänzt und nachdem wird Hydroxylaminlösung in den Reaktor, in welchem Distickstoffoxyd hergestellt wird, eingeführt.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Distickstoffoxyd, dadurch gekennzeichnet, daß Distickstoff durch Umsetzen von Stickstoffoxyd, höheren Stickstoffoxyde, Sauerstoff oder einer Mischung der erwähnten Gase mit Hydroxylamin oder Hydroxylamin-Salzen in Gegenwart eines Katalysators, welcher ein Metall aus der Platinmetallgruppe auf säurebeständigen Trägern hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur von 0 bis 90°C, vorzugsweise bei 50°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß in Lösungen von Hydroxylamin oder von Hydroxylamin-Salzen von einer Konzentration von 5 g NH<sub>2</sub>OH/l bis 175 g NH<sub>2</sub>OH/l, günstig von 50 g/l, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachreaktionslösung mit Hydroxylamin, welches durch katalytische Reduktion von NO mit Wasserstoff erhalten wurde, ergänzt.

Translated from the German

German Democratic Republic  
Office for Inventions and Patents  
PATENT SPECIFICATION

DD 83971

Patent of Exclusion

IPC: C 01 B 21/22

Date of application: August 11, 1970

Date of publication: August 20, 1971

Inventors: Lucja Matuszewska et al, POLAND

Patent owner: Zakłady Azotowe im. P.Findera, Przedsiębiorstwo  
Państwowe, Chorzów, Poland

[Title in German of the object of the invention:]

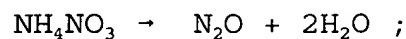
Verfahren zur Herstellung von Distickstoffoxyd

METHOD FOR THE MANUFACTURING OF NITROGEN (I) OXIDE

The invention pertains to a method for the manufacturing of nitrogen(I)oxide\* [\*Translator's note: Also known as 'laughing gas' or dinitrogen monoxide] by using hydroxylamine [oxyammonia], respectively hydroxylamine salts.

Many methods for the manufacturing of nitrogen (I) oxide are known. On an industrial scale, nitrogen (I) oxide is produced according to the following methods:

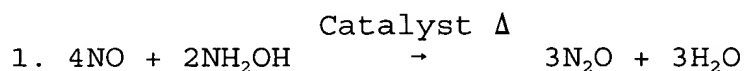
1. By thermal decomposition of ammonium sulfate, in accordance with the reaction:



2. As a result of the combustion of ammonia with the help of oxygen at a temperature of 200 to 500°C by means of suitable catalysts, e.g.,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,

3. In addition to this, it is known that nitrogen (I) oxide can be produced as a result of the effect of hydroxylamine [hydro]chloride or hydroxylamine hydrosulfate upon the aqueous sodium nitrite solution. A significant disadvantage of the said methods consists in that a pure nitrogen (I) oxide cannot be produced, but one, which is mostly contaminated with subsidiary products such as: nitrogen oxides, nitrogen, and oxygen.

It was found that pure nitrogen (I) oxide [dinitrogen monoxide] can be produced out of nitrogen monoxide [nitrogen (II) oxide or nitric oxide] and hydroxylamine in the presence of a catalyst, in accordance with the following reaction:



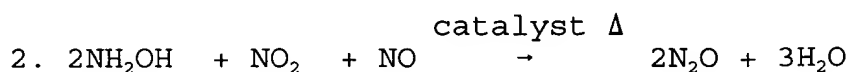
The catalyst, used in the process is a metal of the platinum group, in particular platinum in an amount of 15% on acid-resistant carrier substance (medium), e.g., molecular sieve (sieve sorbent), graphite, activated coal, carbon black.

In order for the method in accordance with the invention to be carried out, the catalyst is introduced into the hydroxylamine hydrosulfate [oxammonium sulfate; hydroxylaminosulfate] solution, and, over the course of the concurrent mixing, the nitrogen monoxide [nitrogen (II) oxide] is introduced into the reaction medium whereby pure nitrogen (I) oxide is discharged, and, after the separation of the water, it is compressed, and filled into steel cylinders.

It is advantageous, to carry the method at elevated temperature, e.g., at 50°C. In order for the laughing gas



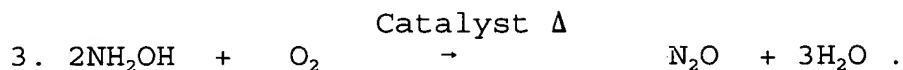
[nitrogen (I) oxide) to be produced, it is not required that pure nitrogen (II) oxide is used as source material. Nitrogen (II) oxide [nitrogen monoxide] can be contaminated with higher nitrogen oxides, e.g.,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ , because in the quoted case, the process takes place in accordance with the reaction:



A particular advantage of the method for the manufacturing in accordance with the invention of nitrogen (I) oxide [dinitrogen monoxide] consists in that the process does not require any additional purification of the end product because nitrogen (I) oxide [dinitrogen monoxide] is just produced in pure state. The manufacturing costs of nitrogen (I) oxide [dinitrogen monoxide] are very low in the case of this method, because cheap source materials such as nitrogen monoxide [nitrogen (II) oxide or nitric oxide] and hydrogen are used in the production.

With the help of the cited method, the nitrogen (I) oxide can be purified in accordance with other known methods, according to which the conversion of the contaminants, which are in the nitrogen (I) oxide, such as higher nitrogen oxides or oxygen, lead\*[s] [\*sic!] to the enrichment of the nitrogen (I) oxide. In this case, the nitrogen (I) oxide, contaminated with higher nitrogen oxides or oxygen, is introduced into a solution of hydroxylamine, having suspended catalyst, while mixing is concurrently performed, and out of the reaction medium, pure nitrogen (I) oxide, which can be used for medical purposes, is discharged.

The removal of oxygen takes place according to the following catalytic reaction:



The cited process can be carried out in a continuous and discontinuous manner for the manufacturing as well as for the purification of nitrogen (I) oxide.

#### Example 1:

Into a reactor, outfitted with an agitator and a heating jacket [mantle], there is introduced 1 m<sup>3</sup> of hydroxylamine-salt solution, containing 30 g NH<sub>2</sub>OH/l, which solution contains 660 g of catalyst in the form of platinum in an amount of 15% on graphite. The solution is heated to 50°C whereupon, during mixing, nitrogen oxide, having a velocity of 10 m<sup>3</sup>/hour is introduced. The nitrogen (I) oxide thus recovered is compressed - after the separation of water - and filled into steel cylinders. After 3.5 hours have elapsed, the solution is replenished with hydroxylamine, which was obtained as a result of the reduction of NO with hydrogen. This operation is cyclically repeated.

#### Example 2.

The said process can also be carried out in a continuous method.

In this case, 1 m<sup>3</sup> of hydroxylamine solution, containing 10 g of NH<sub>2</sub>OH/l, which solution contains 660 g of catalyst in the form of platinum, in an amount of 15%, on graphite, is introduced into a reactor, outfitted with an agitator and a heating jacket.



The solution is heated to 50°C whereupon - over the course of permanent mixing - 245 l/hr of hydroxylamine solution, containing 30 g of  $\text{NH}_2\text{OH}$  /l and 10 m<sup>3</sup> of NO, is introduced into the reactor at the said temperature, and, simultaneously, dinitrogen monoxide [nitrogen (I) oxide] is discharged out of the reactor with a velocity of 7.5 m<sup>3</sup>/hr, and the secondary-reaction solution is discharged out of the reactor with a velocity of 251 l/hr.

The secondary-reaction solution is replenished with hydroxylamine, which is produced in another apparatus, as a result of the reduction of NO with hydrogen, and after that, the hydroxylamine solution is introduced into the reactor, in which nitrogen (I) oxide is made.

#### **Patent Claims:**

1. Method for the manufacturing of nitrogen (I) oxide\*  
[\*Translator's note: Also known as dinitrogen monoxide or 'laughing gas'] characterized in that the dinitrogen [sic] is made as a result of the conversion of nitrogen oxide, higher nitrogen oxides, oxygen or a mixture of the said gases with the help of hydroxylamine or hydroxylamine slats in the presence of a catalyst, which [is] a metal of the platinum group, on acid-resistant carrier substances [media].

2. Method as claimed in claim 1, characterized in that it is carried out at a temperature of 0 to 90°C, preferably at 50°C.

3. Method as claimed in one of the claims 1 and 2, characterized in that the process is carried out in solutions of hydroxylamine or of hydroxylamine-salts, having a concentration of 5 g of  $\text{NH}_2\text{OH}/\text{l}$  up to 175 g of  $\text{NH}_2\text{OH}/\text{l}$ , advantageously - of 50 g/l.

4. Method as claimed in one of the claims 1 thru 3, characterized in that the secondary-reaction solution, which was produced as a result of catalytic reduction of NO with hydrogen, is replenished.

USDoC/USPTO/Translations Branch

John M Koytcheff, MSc (Water Treatment Engrg.); WHO Fellow (Environmental Engrg.)

USPTO Translator (from German & the principal Germanic languages)

March 20, 2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**